

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-228508

(43)Date of publication of application : 24.08.1999

(51)Int.Cl.

C07C211/54
C07C209/84

(21)Application number : 10-049975

(71)Applicant : CASIO COMPUT CO LTD

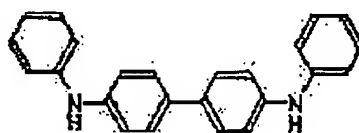
(22)Date of filing : 17.02.1998

(72)Inventor : YAZAWA TOMOYA

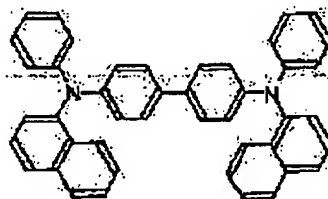
(54) PURIFICATION OF COMPOUND

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for purifying compounds in good yield by subjecting the mixed compounds of the first and second compounds to a multistep chromatography using a solvent capable of dissolving the only second compound as the first mobile phase, and a solvent capable of dissolving the first compound as the second mobile phase.



SOLUTION: A mixture of the first compound such as N,N'-diphenylbenzidine of formula I and N,N'-diphenyl-N,N'-bis(1-naphthyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine of formula II, and the second compound such as 3-iodotoluene and 1-iodonaphthalene capable of dissolving the first compound is subjected to the first chromatography using a solvent hexane capable of not or hardly dissolving the first compound and capable of dissolving the second compound as a mobile phase to isolate the second compound, and the residue adsorbed on the fixed layer is purified by subjecting the residue to the second chromatography by using toluene/hexane mixed solvent capable of dissolving the first compound as the mobile phase in the method for purifying the compound.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Searching PAJ

2/2 ページ

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-228508

(43)公開日 平成11年(1999) 8月24日

(51)Int.Cl.⁴
C 0 7 C 211/54
209/84

識別記号

F I
C 0 7 C 211/54
209/84

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平10-49975

(22)出願日 平成10年(1998) 2月17日

(71)出願人 000001443

カシオ計算機株式会社
東京都渋谷区本町1丁目6番2号

(72)発明者 矢澤 智哉

東京都八王子市石川町2951番地の5 カシ
オ計算機株式会社八王子研究所内

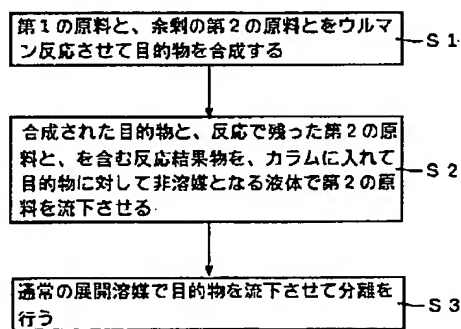
(74)代理人 弁理士 杉村 次郎

(54)【発明の名称】 化合物の精製方法

(57)【要約】

【課題】 目的物に悪影響を与えることなく、回収効率を向上させる有機化合物の精製方法を提供する。

【解決手段】 第1の原料と、原料と高沸点溶媒とを兼ねる余剰の第2の原料とを用いて有機化合物を合成する。カラムクロマトグラフィーで目的物に対して非溶媒となる液体を用いて、蒸留で除去困難な第2の原料を完全に流下させて分離する。その後、通常の展開溶媒で目的物を流下させて分離を完了する。この方法で精製された有機化合物は、精製工程において高温に晒されることがないため、悪影響を受けず、高い回収効率で精製される。



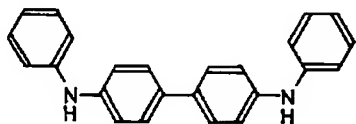
【特許請求の範囲】

【請求項1】 第1化合物及び前記第1化合物を溶解可能な第2化合物が混合された化合物の精製方法において、

前記第1化合物が不溶性又は難溶性を示し、且つ前記第2化合物を溶解可能な第1溶媒を移動相とした第1クロマトグラフィーを行い、前記第2化合物の単離後の固定相に吸着された残渣に、前記第1化合物を溶解可能な第2溶媒を移動相とした第2クロマトグラフィーを行うことを特徴とする化合物の精製方法。

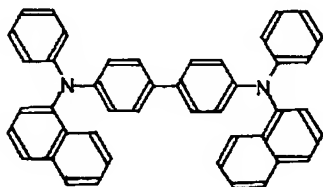
【請求項2】 前記第1化合物は、

【化1】



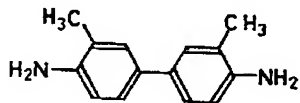
の構造式で表わされるN,N'-ジフェニルベンジジン、

【化2】



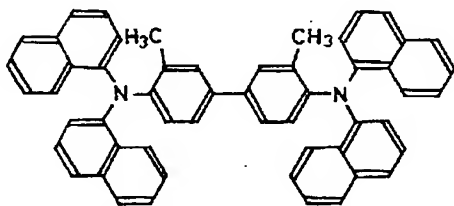
の構造式で表わされるN,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(1-ナフチル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン、

【化3】



の構造式で表わされるo-トリジン、

【化4】



の構造式で表わされるN,N,N',N'-テトラキス(1-ナフチル)-1,1'-ビフェニル-2,2'-メチル-4,4'-ジアミン、

【請求項3】 前記第2化合物は、3-ヨードトルエン、1-ヨードナフタレン、3-メチルフェニルフェ

ニルアミンから選択される化合物であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の化合物の精製方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は有機化合物の製造方法に関し、さらに詳しくは、正孔輸送性をもつ有機化合物の製造に関する。

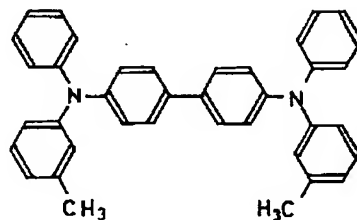
【0002】

【従来の技術】近年、有機正孔輸送性材料を用いた電界発光素子では、素子寿命の向上が図られている。この電界発光素子としては、例えば、ガラス基板の上に、順次、透明なITO(indium tin oxide)でなるアノード電極、正孔輸送層、電子輸送層、例えばMgInなどとなるカソード電極が積層されて構成されている。

【0003】ここで、正孔輸送層は、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン(以下、TPDという)や、このTPDを熱的に安定になるように改善した(3-メチルフェニル基をナフチル基へ置き換えて分子量を大きくした)、N,N'-ジ(1-ナフチル)-N,N'-ジフェニル-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン(以下、 α -NPDという)などで形成されている。

【0004】TPDは、下記の構造式

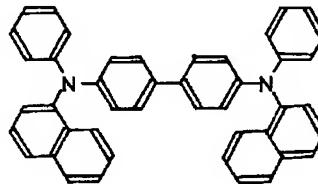
【化5】



で表される。

【0005】また、 α -NPDは、下記の構造式

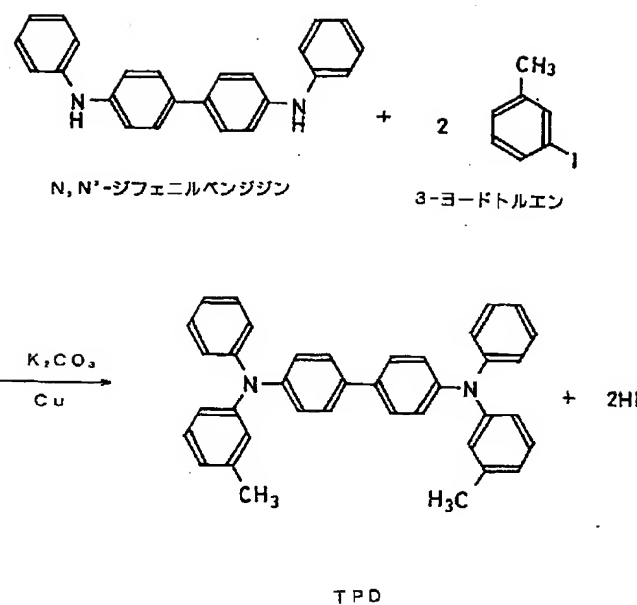
【化6】



で表される。

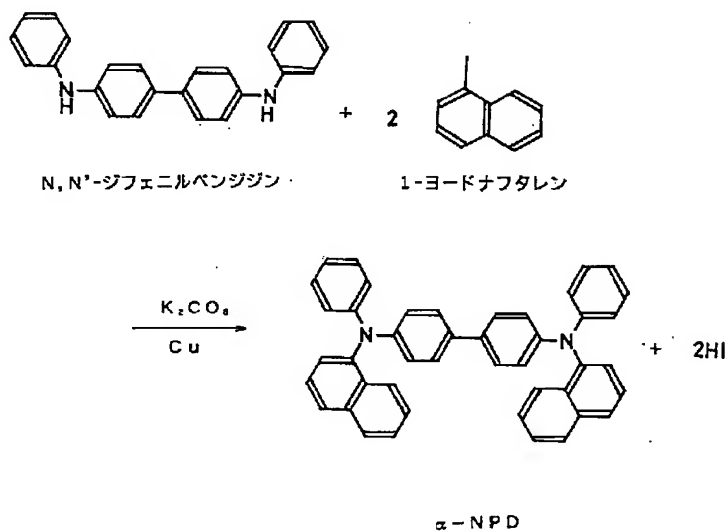
【0006】TPDを合成するには、N,N'-ジフェニルベンジジンと3-ヨードトルエンを原料とし、下記の化学反応式で示すウルマン(Ullmann)反応により合成されている。

【化7】



【0007】また、 α -NPDを合成するには、N,N'-ジフェニルベンジジンと1-ヨードナフタレンを原料とし、下記の化学反応式で示すウルマン反応により合成さ

れている。
【化8】



【0008】ウルマン反応は、原料及び触媒（Cuなど）を溶液中に溶かした状態での反応であるが、別途溶媒を使用せず、原料のうち反応温度で液体となる物質に溶媒の役割も持たせることで、収率が上昇することが知られている。そこで、これらの合成には、3-ヨードトルエン、1-ヨードナフタレンを過剰に用いて、これらを原料兼溶媒とすることで収率を向上させることができる。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】上記した3-ヨードトルエンは、減圧により沸点が100℃前後まで低下し、反応後の混合溶媒からの10mmHg 160℃前後で蒸留

除去できる。しかし、1-ヨードナフタレンは、常圧での沸点が302～305℃であり、単体を15mmHgまで減圧しても沸点が163～165℃までしか下がらず、反応後の混濁液ではモル沸点上昇により減圧蒸留除去ができず、蒸留除去による合成後の目的物との分離が困難である。

【0010】そこで、カラムクロマトグラフィーによる分離で精製を行うと、常温で液体である1-ヨードナフタレンは目的物の富溶媒にもなってしまい、移動相中で目的物を溶かしながら流下し、分離の効率を著しく悪くする難点があった。また、この1-ヨードナフタレンを用いて α -NPDを合成した後、この1-ヨードナフタ

レンの沸点温度以上の高温での蒸留除去を行った場合には、上記したように目的物との分離が困難であると共に目的物が熱により悪影響を被るという問題がある。

【0011】この発明は、上述したような事情を踏まえて、目的物である有機化合物に悪影響を与えることなく、回収効率の良い有機化合物の精製方法を提供しようとするものである。

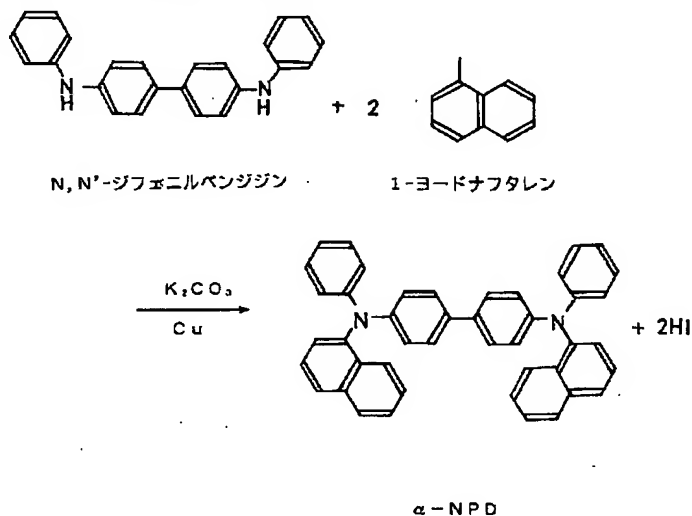
【0012】

【課題を解決するための手段】請求項1に記載の発明では、第1化合物及び前記第1化合物を溶解可能な第2化合物が混合された化合物の精製方法において、前記第1化合物が不溶性又は難溶性を示し、且つ前記第2化合物を溶解可能な第1溶媒を移動相とした第1クロマトグラフィーを行い、前記第2化合物の単離後の固定相に吸着された残渣に、前記第1化合物を溶解可能な第2溶媒を移動相とした第2クロマトグラフィーを行うことを特徴としている。請求項1に記載の発明によれば、第1化合物に悪影響を与えることなく、回収効率を向上させることができる。また、本発明によれば、正孔輸送性能の良好な有機化合物を得ることができ、電界発光素子において正孔輸送機能の高い正孔輸送層を形成することが可能になる。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係る有機化合物の製造及び精製方法について説明する。

【0014】本発明では、図1に示すように、まず、第1の原料と第2の原料とを用いて有機化合物を合成する（ステップS1）。このとき、第2の原料は、合成反応



で示すように、N,N'-ジフェニルベンジジンと1-ヨードナフタレンを原料としてウルマン反応により合成した有機溶媒（テトラヒドロフラン）で抽出した目的物としての α -NPDと、1-ヨードナフタレンと、を少量のトルエ

ンにおいて原料と溶媒とを兼ねるものが選択される。特に、正孔輸送性を有する有機化合物を合成する場合、第2の原料は高沸点溶媒が用いられるため、以下のような方法で有機化合物の回収を行う。即ち、カラムクロマトグラフィーでの高沸点溶媒と目的物（有機化合物）との分離効率を向上させるため、使用する移動相（溶媒）を二種類用いる。つまり、目的物が難溶性または不溶性を示す液体を用いて、例えば第2の原料として1-ヨードナフタレンなどの蒸留で除去困難な高沸点溶液を完全に流下させて分離する（ステップS2）。その後、通常の展開溶媒で目的物を流下して分離させる（ステップS3）。

【0015】このような方法により、高温蒸留除去の手段を用いずに、低温で、合成の溶媒と目的物である有機化合物とを分離して効率よく有機化合物を精製することが可能になる。このように常温での分離が可能になるため、目的物に悪影響を与えることがない。特に、ウルマン反応で合成される、正孔輸送性を有する有機化合物の精製において、目的物の品質と回収率を向上させることができる。

【0016】

【実施例】次に実施例によってこの発明をさらに具体的に説明する。

【0017】実施例

本実施例では、直径45mmで長さが700mmのカラム筒に、固定相としてシリカゲル400gを充填したカラムを用いる。下記の化学反応式

【化9】

ンで溶解して流動性を増した試料を50ml用意する。この試料をカラムの上から流下した後、まず α -NPDが不溶又は難溶のヘキサンを2000ml移動相として1-ヨードナフタレンを流下させ、1-ヨードナフタレン以

外に反応系中に存在するウルマン反応時の副生成物等を含む α -NPDと分離させる。その後、シリカゲルに吸着されたこの副生成物等を含む α -NPDの不純物を少量のテトラヒドロフランで溶かし、テトラヒドロフランを蒸留により除去した後、第2の移動相で精製する。第2の移動相には、 α -NPDに対し富の溶媒であるトルエン：ヘキサン＝3000ml：6000mlの混合溶媒を用い、なお、滴下速度は約140滴／分とした。これにより、単離できた目的物である α -NPDは理論収量の約70%であった。このような方法で精製された α -NPDは、良好な正孔輸送性を有する。

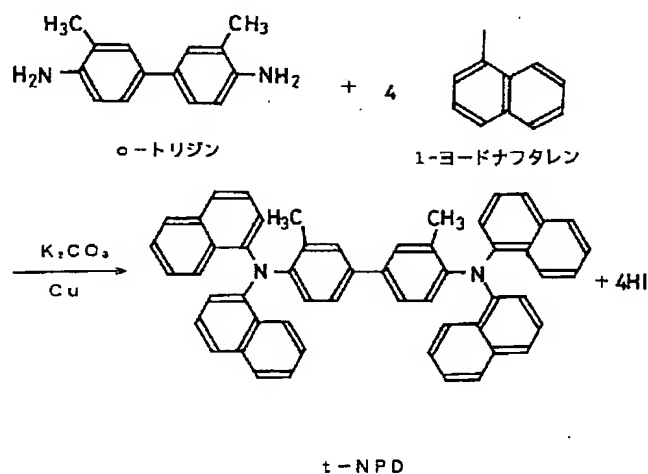
【0018】比較例

上記した実施例と同様のカラム及び試料を用いて、従来の方法に従い最初から最後まで通常の展開溶媒（体積比がトルエン：ヘキサン＝1：2）を移動相として用いて α -NPDの回収を行った比較例では理論収量の約20%であった。

【0019】このように、実施例では比較例の3倍以上の α -NPDを回収することができた。ところで、蒸留により1-ヨードナフタレンを除去するには10mmHg程度に減圧して200℃程度に加熱する必要があるが、本実施例の方法で分離することにより、精製で必要とした最高温度は、抽出溶媒（本実施例ではテトラヒドロフラン）を蒸留するときの40℃である。このように、本実施例では精製に要する温度が低温であるため、目的物（ α -NPD）の変質など悪影響を抑制することができる。

【0020】なお、上記した実施例では目的物である有機化合物が α -NPDであったが、この他、ウルマン反応により合成される他の有機化合物でもよい。例えば、 α -トリジンと、1-ヨードナフタレンとを原料とし、下記の化学反応式

【化10】



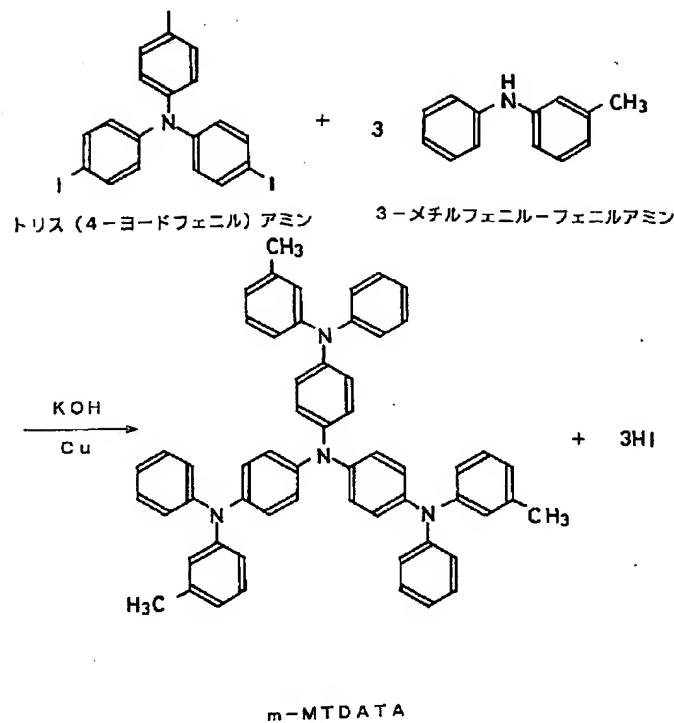
で表されるウルマン反応により合成されるN,N,N',N'-テトラキス（1-ナフチル）-1,1'-ビフェニル-3,3'-メチル-4,4'-ジアミン（以下、t-NPDという）の精製に本発明を適用することにより、t-NPDに温度による悪影響を与えることなく収率の高い回収を行うことができる。

【0021】また、上記した実施例では高沸点溶媒のとして1-ヨードナフタレンを用いたが、例えば β -NPDを合成するときに用いる2-ヨードナフタレンや、TPDを合成するときに用いる3-ヨードトルエンを用いて

もよい。

【0022】さらに、上記した実施例で用いた1-ヨードナフタレンに代わる物質として、反応条件の温度で液体であればよいので、4,4',4"-トリス（3-メチルフェニル-フェニルアミノ）トリフェニルアミン（以下、m-MTDATAという）を合成するときに用いる3-メチルフェニル-フェニルアミン（融点 \approx 25℃）などの常温で固体である原料を兼ねる溶媒でもよい。下記の化学反応式

【化11】



は、トリス(4-ヨードフェニル)アミンと、3-メチルフェニルフェニルアミンと、を原料としてウルマン反応によりm-MTDATAを合成する例を示している。

【0023】またさらに、最初に高融点溶媒を流出させる非溶媒は、常温で液体、目的物に対して非溶媒、高融点溶媒と完全に混じる、という3つの条件を満たしていればよいので、上記した実施例に用いたヘキサン以外に、例えばメタノール、アセトンなどの溶媒を用いることも可能である。

【0024】

【発明の効果】本発明によれば、目的物である有機化合物に悪影響を与えることなく、回収効率を向上させることができる。また、本発明によれば、正孔輸送性能の良好な有機化合物を得ることができ、電界発光素子において正孔輸送機能の高い正孔輸送層を形成することが可能になる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る有機化合物の精製方法の概略を示すフローチャート。

【図1】

